Über die Einwirkung von ω-Bromchinaldinbrommethylat und ω-Brom-α-Picolinbrommethylat auf Pyridin.

Über Chromierfarbstoffe: Die Chromierfärbung von Chromotropfarbstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Königer

aus Nittenau

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29.181

Referent: Priv. Doz. Dr. E. Rosenhauer.
Dekan: Prof. Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Vater in Dankbarkeit
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533901_0084

Inhaltsübersicht.

Seite

Über die Einwirkung von ω-Bromchinaldinbrommethylat und ω-Brom-α-Picolinbrommethylat auf Pyridin.

1. Allgemeines über die Reaktionen von ω-Brom-α-(γ)-Methylcyclammoniumsalzen 7
2. Addition von ω-Bromchinaldinbrommethylat an Pyridin unter Bildung eines farblosen Pyridiniumsalzes . . . 8
3. Darstellung eines orangeroten Farbsalzes aus dem farblosen Additionsprodukt unter Abspaltung von Halogenwasserstoff 9
4. Konstitutionsbeweis für die beiden Verbindungen durch oxydativen Abbau des Farbsalzes 10
5. Addition von ω-Brom-α-Picolinbrommethylat an Pyridin und Überführung des Additionsproduktes in ein orangerotes Farbsalz. 12

Beschreibung der Versuche . . . . . 15—20

Über Chromierfarbstoffe: Die Chromierfärbung von Chromotropfarbstoffen.

1. Allgemeines über Chromierfarbstoffe, insbesondere über jene der Chromotropreihe 21
2. Nachweis, daß der mittels $K_2Cr_2O_7$ aus Chromotrop 2 R erzeugten Chromierfärbung der oxydativ nicht veränderte Ausgangsfarbstoff zugrunde liegt 22
   a) Isolierung der identischen Chromlacke von Chromotrop 2 R sowohl mittels $K_2Cr_2O_7$ (nach E. Rosenhauer und W. Wirth) als auch mittels Chromisalzen (Chromalaun, Chromichlorid). 23
   b) Reduktive Spaltung des Lacks mittels $SnCl_2$ und Salzsäure: Nachweis von Amidochromotropsäure und Anilin 23
   c) Abbau des Chromlacks zu unverändertem Chromotrop 2 R 24

3. Vergleich der Chromierfärbungen von Chromotrop 2 R mit der Chromlack Wollfärbung. 24

4. Chromlacke aus Chromotrop 8 B (Chromotropsäure und diazotierte Naphthionsäure) und Marsrot (1-Naphthol-4-Sulfosäure und diazotierte Naphthionsäure) 25

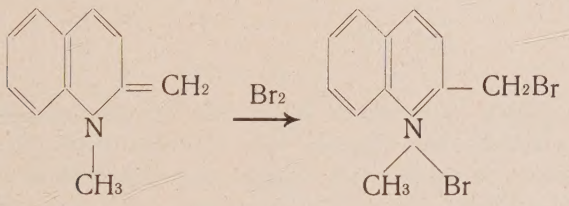
5. Chromlacke aus Azofuchsin (1,8-Dioxynaphthalin-4-Sulfosäure und diazotierte Sulfanilsäure) und 2-Benzolazo-1,8-Dioxynaphthalin-4-Sulfosäure; die Bedeutung von Anzahl und Stellung der Sulfogruppen für die Entstehung und Eigenschaften der Chromlacke. 26

6. Versuch einer Formulierung des Chromlacks von Chromotrop 2 R 27

Beschreibung der Versuche . . . . . 29—32

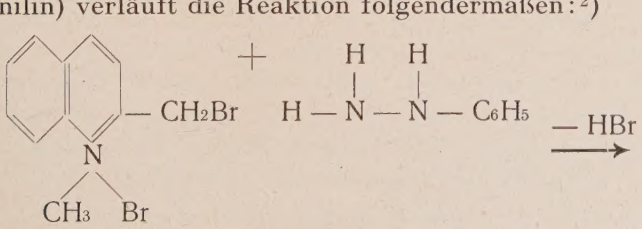
Über die Einwirkung von ω-Bromchinaldin-brommethylat und ω-Brom-α-Picolin-brommethylat auf Pyridin.

Die Einführung von Brom in eine Methylgruppe von α- bezw. γ-methylsubstituierten heterocyclischen Basen wie z. B. Chinaldin, Lepidin, α- (γ) Picolin gelingt durch Bromierung der entsprechenden Methylenbasen[1]).

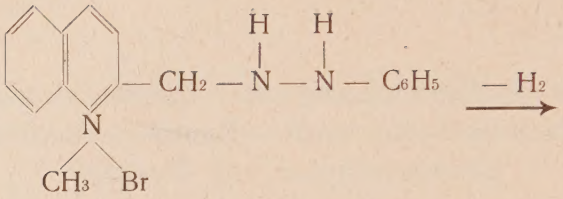


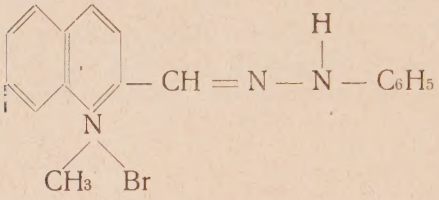
Die entstehenden ω-bromsubstituierten α- bezw. γ-Methylcyclammoniumsalze sind sehr reaktionsfähige Körper. Das in der Seitenkette sitzende Brom gestattet leicht die Durchführung einer ganzen Reihe von glatt verlaufenden Kondensationsreaktionen. Genau studiert wurden bis jetzt die Kondensationen dieser neuen Verbindungen mit Arylhydrazinen und Arylaminen, die zu orangeroten bis blauen Farbstoffen führten.

Im einfachsten Falle, beim Phenylhydrazin, (bezw. Anilin) verläuft die Reaktion folgendermaßen:[2])

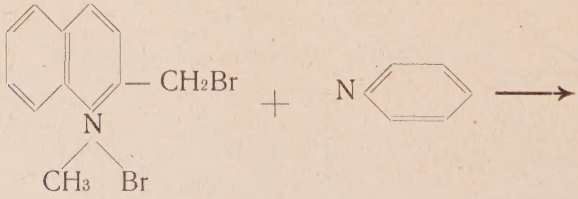


1) J. pr. 107, 232, 1924.
2) E. Rosenhauer, B. 57, 1192.

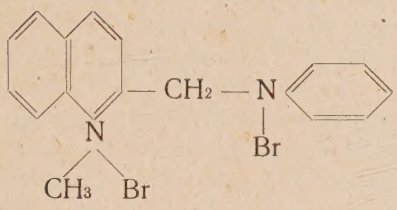




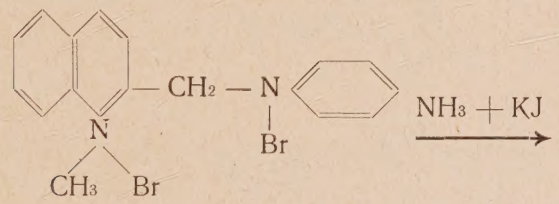
Dagegen war noch nicht die Kondensation mit heterocyclischen Basen wie Pyridin und Chinolin versucht worden. Wir haben nun diese Reaktionen durchgeführt, vor allem deswegen, weil wir hofften, auf diesem Wege eine neue Methode zur Synthese von Cyaninfarbstoffen zu finden. Es sei gleich vorweggenommen, daß sich diese Erwartung nicht erfüllt hat. Die Kondensationen von ω-Bromchinaldinbrommethylat mit Pyridin bezw. von ω-Brom-α-Picolinbrommethylat mit Pyridin führten zu kristallisierten Verbindungen, aber Cyanine ließen sich daraus nicht erhalten. Im Falle der Kondensation von ω-Bromchinaldinbrommethylat mit Pyridin, die besonders glatt verlief und am eingehendsten verfolgt wurde, entstand zunächst ein kristallisierter fast farbloser Körper (I).



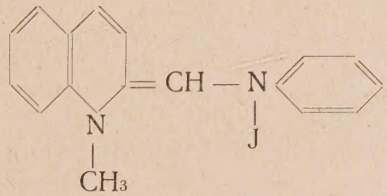
I.



Aus diesem konnte mit Ammoniak und Jodkali in wässeriger Lösung ein orangerotes, gut kristallisiertes Farbstoffjodid isoliert werden (II).



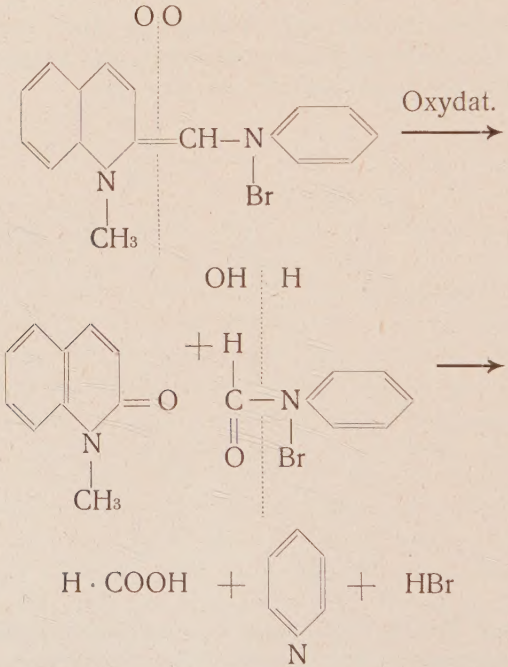
II.



Der neue Farbkörper zeigt zwar eine charakteristische Eigenschaft der Cyanine: Die Entfärbung durch Mineralsäuren und die Wiederherstellung der Farbe durch Ammoniak oder Alkalien, aber die ammoniakalischen bezw. alkalischen Lösungen sind im Gegensatz zu jenen in kurzer Zeit entfärbt, der Farbstoff vollkommen zersetzt; auch durch längeres Erhitzen mit Wasser tritt völlige Hydrolyse ein.

Dabei wurde in allen Fällen N-Methyl-α-Chinolon isoliert. Das andere dem Pyridinkern zugehörige Spaltprodukt (Pyridinbrommethylat) konnte nicht rein erhalten werden.

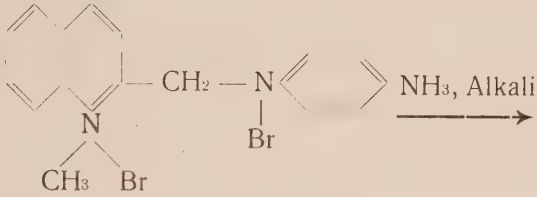
Aufschluß über die Konstitution brachte die oxydative Spaltung des in Wasser gut löslichen Farbstoffbromids durch Permanganat in neutraler Lösung. Es wurden gefaßt N-Methyl-α-Chinolon und Pyridin (beide über das Pikrat). Die Anwesenheit von Ameisensäure konnte durch den positiven Ausfall verschiedener für diese Verbindung charakteristischer Reaktionen wahrscheinlich gemacht werden.



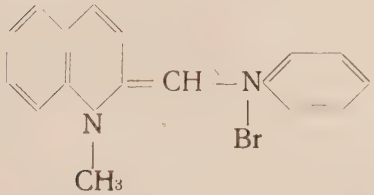
Aus diesem Befund muß man den Schluß ziehen, daß bei der Einwirkung von ω-Bromchinaldinbrommethylat auf Pyridin keine Kernkondensation stattfindet, sondern daß sich die Bromverbindung genauso wie Jodmethyl an den Stickstoff des Pyridins anlagert zu einem Pyridiniumsalz. (I).

Ammoniak oder Alkali spalten Bromwasserstoff ab unter Bildung des orangeroten Farbstoffes (III), dessen Zerfall bei der Oxydation mit Permanganat in Chinolin, Pyridin und Ameisensäure ohne weiteres

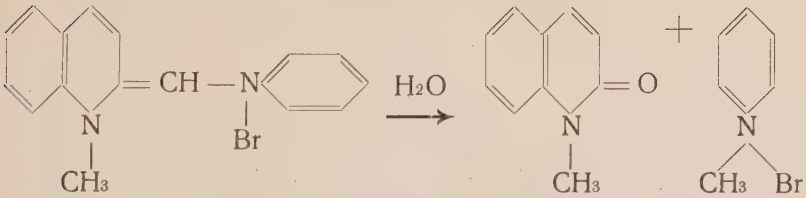
verständlich wird (s. obenstehendes Oxydationsschema).



III.

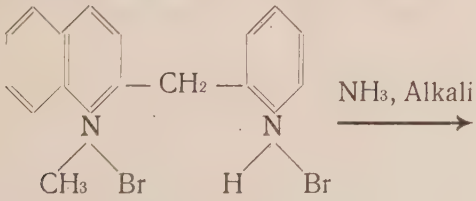


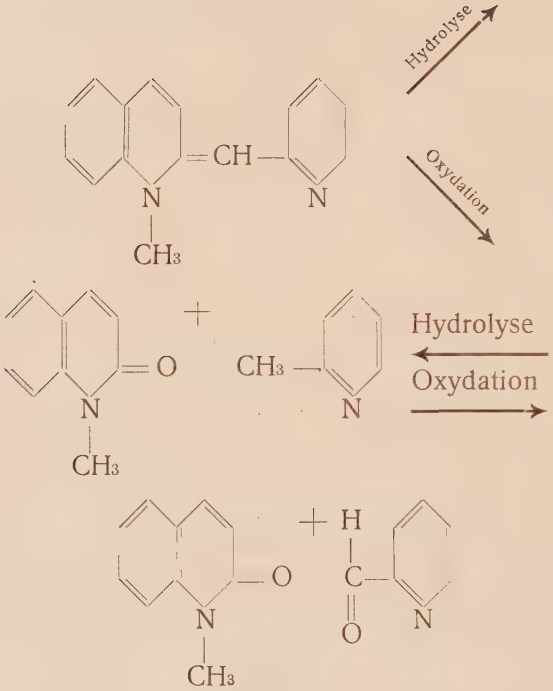
Auch die hydrolytische Spaltung findet so eine einfache Erklärung.



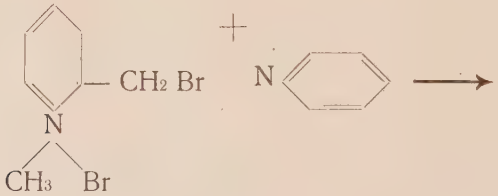
Das eine Spaltstück konnte, wie schon erwähnt, nicht gefaßt werden.

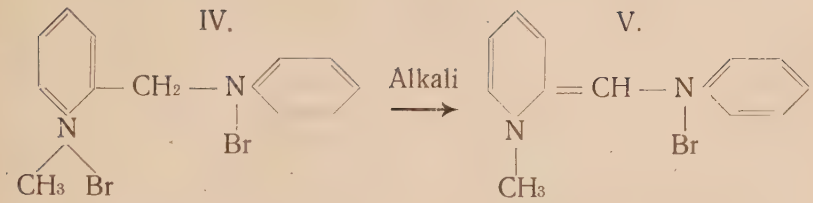
Die schon an sich wegen der großen Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte wenig wahrscheinliche Möglichkeit einer Kernkondensation scheidet also völlig aus; in diesem Falle hätte die hydrolytische Spaltung N-Methyl-α-Chinolon und α-Picolin, der oxydative Abbau N-Methyl-α-Chinolon und α-Picolinaldehyd (α-Picolinsäure) liefern müssen.





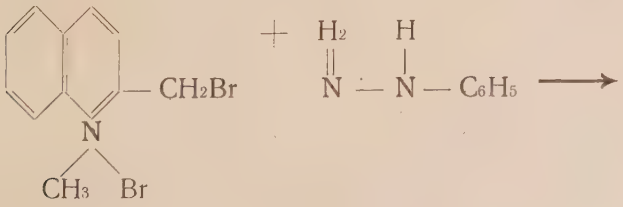
ω-Brom-α-Picolinbrommethylat reagierte ebenfalls mit Pyridin unter Bildung eines fast farblosen Anlagerungsproduktes (IV), das sich im wesentlichen genau so verhielt, wie die entsprechende Chinolinverbindung. Es ging mit Alkali in einen orangeroten Farbstoff über (V), der wegen der großen Zersetzlichkeit in reinem Zustand nicht isoliert werden konnte.

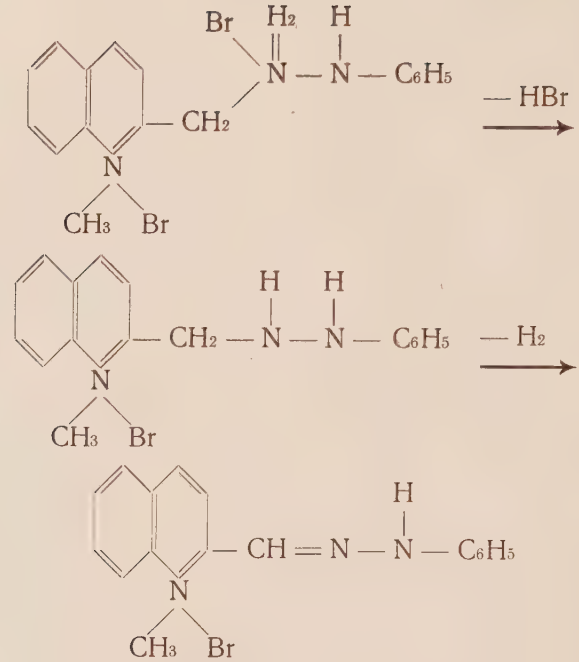




Mit Chinolin und ω-Bromchinaldinbrommethylat wurde ebenfalls, wenn auch sehr schwierig und in geringer Menge, ein in schwachgelben Nadeln kristallisierendes Kondensationsprodukt erhalten, das wegen der äußerst geringen anfallenden Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß ω-bromsubstituierte α- bezw. γ-Methylcyclammoniumsalze auf heterocyclische Basen wie Pyridin wider Erwarten nicht unter Kernkondensation und Bildung cyaninähnlicher Verbindungen einwirken, sondern daß sie sich genauso verhalten wie Halogenalkyle und sich an den Kernstickstoff von Pyridin unter Bildung von Pyridiniumsalzen anlagern. Die Bildung wohldefinierter Anlagerungsprodukte von ω-brommethylsubstituierten Cyclammoniumsalzen mit Pyridin läßt den Schluß zu, daß auch bei der Einwirkung jener Körper auf Arylamine und Arylhydrazine in erster Reaktionsstufe Anlagerung an die Amidogruppe z. B. des Anilins oder Phenylhydrazins stattfindet und daß erst diese primär gebildeten Ammoniumverbindungen weiter reagieren. Gefaßt konnten allerdings diese Additionsprodukte in diesen Fällen nicht werden; die Reaktion geht gleich weiter bis zu den Farbstoffen.




Br
H2
H
N — N — C6H5
— CH2
— HBr
N
CH3
Br
H
H
— CH2 — N — N — C6H5
— H2
N
CH3
Br
H
— CH = N — N — C6H5
N
CH3
Br

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von ω-Bromchinaldinbrommethylat mit Pyridin.

Das nach der Methode von E. Rosenhauer[1]) aus der gelben Chinaldinanhydrobase dargestellte ω-Bromchinaldinbrommethylat wurde in möglichst wenig absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbad gelöst, die Lösung mit 3 Mol. Pyridin versetzt und aufkochen lassen. Es trat bald eine dunklere Färbung auf. Dann wurde vorsichtig Äther zugegeben bis zur leichten Trübung und auf Eis gestellt. Die entstehenden Kristalle wurden aus absolutem Methylalkohol umkristallisiert und als fast farblose Prismen vom Schmelzp. 201° erhalten. Der Körper war löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, leicht in kaltem Wasser. Die Ausbeute betrug 73 %.

Analyse:

$C_{16}H_{16}N_2Br_2$ Mol. Gew. 396

Br. ber. 40,38 % Einwage: 0,1134 g Substanz

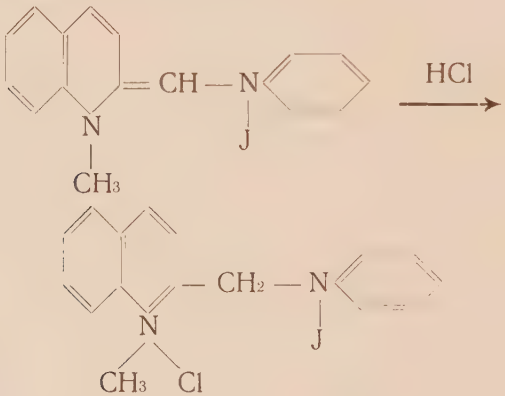
Br. gef. 40,57 % Ag Br.: 0,1081 g

Darstellung des orangeroten Farbstoffjodids aus dem Kondensationsprodukt.

Das Kondensationsprodukt von ω-Bromchinaldinbrommethylat mit Pyridin wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch eine gelbrote Färbung auftrat. Mit Jodkalilösung im Überschuß versetzt fiel sofort das orangerote Farbstoffjodid aus. Es wurde aus absolutem Alkohol mehrmals umkristallisiert und hatte einen Schmelzp. von 169°. Man erhielt schöne orangerote Prismen mit violettem Oberflächenglanz. In Wasser war es schwer

1) B. 59, 946.

löslich, leichter in heißem Methylalkohol. Die Ausbeute betrug 93 %. Die wässerigen Lösungen wurden unter Zersetzung schon in der Kälte langsam entfärbt. Ammoniak bezw. verdünnte Alkalien beschleunigen die Zersetzung; dabei konnte lediglich N-Methyl-α-chinolon in guter Ausbeute isoliert werden. Säure entfärben, indem sich ein Mol Säure an den Farbstoff addiert.



Analyse:

$C_{16}H_{15}N_2J$ Mol. Gew. 362

C ber. 53,03 %	Einwage: 0,1219 g	Substanz
C gef. 52,98 %	CO_2: 0,2368 g	
H ber. 4,18 %	Einwage: 0,1219 g	Substanz
H gef. 4,39 %	H_2O: 0,0478 g	
N ber. 7,74 %	Einwage: 0,1539 g	Substanz
N gef. 7,69 %	10,8 ccm N, 18,5°, 727 mm	
J ber. 35,06 %	Einwage: 0,1192 g	Substanz
J gef. 35,19 %	AgJ: 0,0776 g	

Oxydation des Farbstoffbromids mit Permanganat in neutraler Lösung.

Zur Oxydation konnte das in Wasser schwer lösliche Farbstoffjodid nicht verwendet werden. Deshalb wurde aus dem ursprünglichen Kondensationsprodukt mittels Ammoniak und Bromkali das in Wasser leicht lösliche kristalline orangerote Bromid hergestellt. Dieser Farbstoff wurde in der Kälte in möglichst wenig Wasser gelöst, dann eine kalt-

gesättigte Lösung von $^3/_4$ Mol. Kaliumpermanganat in Wasser hergestellt und beide Lösungen auf Eis gestellt. Nach dem vollkommenen Erkalten wurden die beiden Lösungen zusammengegeben und nach 1 bis 2 stündigem Stehen auf Eis von ausgeschiedenem MnO_2 abfiltriert.

Die klare wässerige Lösung wurde stark alkalisch gemacht, mit heißem Benzol ausgezogen und im Scheidetrichter getrennt. Der benzolische Auszug wurde mit Pikrinsäure, in Benzol gelöst, versetzt. Es fiel ein gelbes Pikrat aus, das aus einem Gemenge von N-Methyl-α-Chinolonpikrat und Pyridinpikrat bestand. Das Chinolonpikrat, das in Benzol schwerer löslich ist als das Pyridinpikrat, kristallisierte zuerst aus und wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren in schönen hellgelben Nadeln rein erhalten. Schmelzp. 119°. Aus der Mutterlauge des Chinolonpikrats kristallisierte das etwas dunklergelbe Pyridinpikrat aus und wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Benzol rein erhalten. Schmelzp. 163°.

Mischproben mit aus Chinolon und Pikrinsäure bezw. aus Pyridin und Pikrinsäure hergestellten Pikraten geben dieselben Schmelzpunkte.

Das Chinolon wurde direkt auch dadurch identifiziert, daß man die erste Benzolausschüttelung auf dem Wasserbade eindampfte, mit warmem Petroläther aufnahm und filtrierte. Es kristallisierten die langen Nadeln von Chinolon aus vom Schmelzpunkt 71°.

Zum Nachweis von Ameisensäure wurde die wässerige Lösung zur Trockene eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und $^3/_4$ der Lösung abdestilliert. Eine Probe des Destillats gab mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, aus dem sich beim Erwärmen Ag abschied. $Fe\,Cl_3$ gab Rotfärbung und $Hg\,Cl_2$ einen weißen Niederschlag von Calomel.

Isolierung von N-Methyl-α-Chinolon bei der hydrolytischen Spaltung des Farbstoffbromids.

Das Kondensationsprodukt von ω-Bromchinaldinbrommethylat mit Pyridin wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch die intensiv gelbrote Färbung des Farbstoffbromids auftrat. Die Lösung wurde ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich verschwand die gelbrote Färbung und machte einer schwach bräunlichen Platz. Nach dem Filtrieren wurde einigemale ausgeäthert, dann die wässerige Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Beim Versetzen mit heißer, wässeriger Pikrinsäurelösung fiel beim Erkalten ein braungelbes Pikrat in harziger Form aus, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Bemerkt sei, daß das Pyridin-N-Methylpikrat, um das es sich in unserem Falle handeln dürfte, auch in reinem Zustand aus Wasser leicht in Form von gelben Tröpfchen herauskommt, die sich nur allmählich in Kristalle umwandeln. Der exakte Nachweis von Pyridin-N-Methylpikrat gelang also nicht.

Aus der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Abdestillieren des Äthers eine gelbliche Kristallmasse. Umkristallisieren aus Petroläther lieferte das N-Methyl-α-Chinolon vom Schmelzp. 71°. Es zeigte alle charakteristischen Reaktionen. Das dargestellte Quecksilberdoppelsalz hatte den richtigen Schmelzpunkt. Die Mischprobe mit reinem Chinolon gab keinen Schmelzpunktunterschied.

Kondensation von ω-Brom-α-Picolinbrommethylat mit Pyridin.

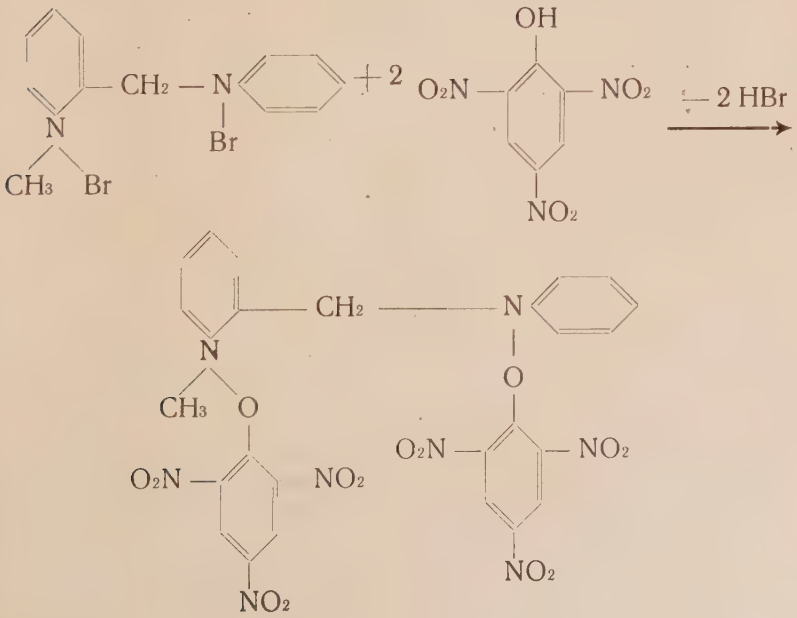
Die Kondensation von ω-Brom-α-Picolinbrommethylat mit Pyridin erfolgte in abs. Alkohol unter genau denselben Bedingungen, wie die von ω-Bromchinaldinbrommethylat. Die erhaltenen schwach bräunlich gefärbten Kristalle hatten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus abs. Alkohol einen

Schmelzpunkt von 176°, waren sehr leicht in kaltem Wasser löslich, leicht in Methylalkohol, etwas schwerer in abs. Alkohol. Die Ausbeute betrug 96 %.

Darstellung des Pikrates aus dem Kondensationsprodukt.

Da die vollkommene Reinigung des Kondensationsproduktes Schwierigkeiten machte, (der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich und kommt beim Umkristallisieren immer wieder bräunlich gefärbt heraus) wurde es in das schwerer lösliche und daher leichter umkristallisierbare Pikrat verwandelt.

Das Kondensationsprodukt wurde in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Sofort fiel das Pikrat aus, das mehrmals aus abs. Alkohol umkristallisiert wurde und schließlich durch Umkristallisieren aus Wasser in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 192° erhalten wurde. Es entstand das Dipikrat.



Analyse:

$C_{24}H_{18}O_{14}N_8$ Mol. Gew. 642

C ber. 44,8 %	Einwage: 0,1135 g Substanz
C gef. 44,94 %	CO_2: 0,1864 g
H ber. 2,8 %	Einwage: 0,1135 g Substanz
H gef. 2,78 %	H_2O: 0,0284 g
N ber. 17,45 %	Einwage: 0,1219 g Substanz
N gef. 17,59 %	18,85 ccm N, 16,5°, 733 mm

Gewinnung des Farbstoffjodids bezw. -Pikrats aus dem Dibromid, bezw. Dipikrat.

Versetzt man die wässerige Lösung des Kondensationsproduktes, zu dem man vorher Jodkali im Überschuß gegeben hat, mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht ein kristallisiertes orangerotes Farbstoffmonojodid. Es konnte nicht rein erhalten werden, da beim Umkristallisieren auch unter vorsichtigen Bedingungen stets Zersetzung eintrat.

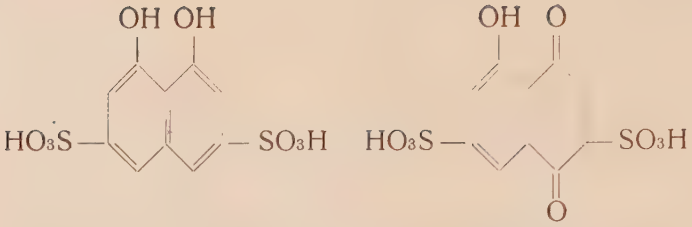
Die gleiche Beobachtung wurde bei der Überführung des gelben Dipikrats in das orangerote Farbstoffmonopikrat gemacht. Der Körper zersetzte sich schon beim erstmaligen Umkristallisieren unter Übergang der gelbroten Farbe in gelb.

Über Chromierfarbstoffe:

Die Chromierfärbung von Chromotropfarbstoffen.

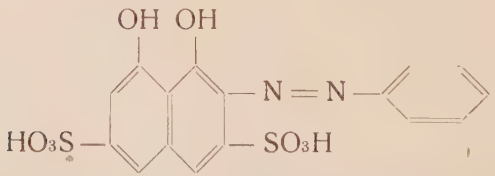
Chromierfarbstoffe sind gewisse sauerziehende Farbstoffe, deren Färbungen auf Wolle durch Behandlung mit Chromverbindungen (Chromaten oder Chromisalzen) an Echtheit außerordentlich gewinnen; sie spielen eine wichtige Rolle in der Wollechtfärberei. Verwendet man zur Chromierung ein Chromisalz, dann liegen die Verhältnisse einigermaßen klar; der Chromierfärbung liegt die Bildung eines Chromlacks, eines stabilen inneren Chromkomplexsalzes mit dem unveränderten Farbstoff zugrunde. Behandelt man aber mit Kaliumdichromat, so kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Erstens: Der Chromlackbildung bewirkende Farbstoff ist nicht oxydativ verändert. Das Dichromat wird in der Hitze unter der reduzierenden Wirkung der Wollfaser bei Gegenwart von Mineralsäuren in Chromisalz umgewandelt, das die Bildung des Chromlacks mit dem Ausgangsfarbstoff vermittelt. In solchen Fällen kann das Chromat von vornherein durch Chromisalz ersetzt werden. Zweitens: Der Farbstoff wird durch das Dichromat oxydativ verändert. Erst der so umgewandelte Farbstoff vermag mit dem ebenfalls gebildeten Chromisalz einen Chromlack zu geben. Hier gelingt es natürlich nicht, das Chromat durch Chromisalz zu ersetzen.

Über die Art der mittels Kaliumdichromat erhaltenen Chromierfärbungen herrscht in der Literatur ziemliche Verworrenheit; man ist fast allgemein auf Vermutungen angewiesen. Lediglich der mittels $K_2Cr_2O_7$ auf der Faser erzeugte braune Chromlack der farblosen Chromotropsäure ist aufgeklärt. Hier handelt es sich um eine Disulfosäure des Juglons, des 8-Oxy-1,4-Naphthochinons.



Wir haben zunächst mit dem Studium der Chromierfärbung der sogen. Chromotrope begonnen, roten bis blauen Farbstoffen, die zu den für die Chromierung wichtigen Orthooxyazofarbstoffen gehören. Sie entstehen durch Kupplung der schon erwähnten Chromotropsäure, einem Peridervat des Naphthalins, mit diazotiertem Anilin bezw. anderen primären aromatischen Basen. Sie werden zwar heute, wo billigere Marken zur Verfügung stehen, kaum mehr als Chromierfarbstoffe verwendet, aber aber sie waren die ersten Farbstoffe dieser Art, an denen man den Wert der Chromierung erkannte. Der starke Farbenumschlag, der dabei auftrat, hat ihnen den Namen gegeben. Sie werden immer noch in allen Lehrbüchern als typische Beispiele von Chromierfarbstoffen herangezogen, sodaß die Bearbeitung dieser Gruppe vor allen anderen als berechtigt erscheint.

Wir untersuchten zuerst den einfachsten Vertreter, das rote Chromotrop 2 R (I).



I.

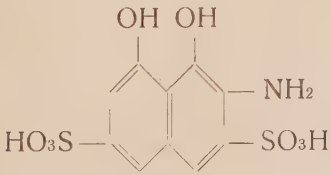
Die Chromierung wird hier ausschließlich mit $K_2Cr_2O_7$ durchgeführt. Über die Natur der violetten Chromierfärbung besteht keine Klarheit. Der eine Teil der Lehrbücher läßt die Frage offen, der andere nimmt[1]) eine oxydative Veränderung des Farbmole-

1) F. Mayer, Chemie der organ. Farbstoffe, S. 55, 1924.

küls an, vor allem wegen des starken Farbenumschlags von rot nach violett, sei es, daß weitere OH- und damit Chinongruppen eingeführt werden, sei es, daß Diphenole entstehen, die dann der Farblackbildung verfallen. Diese Annahme einer oxydierenden Wirkung des $K_2Cr_2O_7$ ist verständlich, nachdem ja aus der Chromotropsäure selbst und $K_2Cr_2O_7$ unter Bildung einer neuen Chinongruppe ein brauner Lack entsteht.

Die Isolierung des Chromlacks unter Ausschaltung der Faser ist E. Rosenhauer und W. Wirth [1]) gelungen, die unter bestimmten Bedingungen den Lack in schwarzvioletten Nadeln erhielten. Es handelt sich um ein echtes inneres Komplexsalz, das sich mit violetter Farbe nur sehr schwer in Wasser löst, in anderen Lösungsmitteln überhaupt unlöslich ist und große Beständigkeit, besonders gegen Mineralsäuren zeigt.

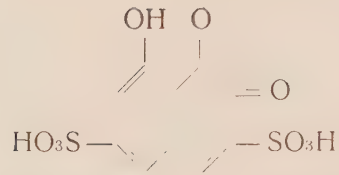
W. Wirth hatte auch schon die reduktive Spaltung des Chromlacks mittels $SnCl_2$ zur Aufklärung der Konstitution durchgeführt. Er erhielt Anilin und eine farblose, kristallisierte Substanz, die er als Oxyamidochromotropsäure ansprach. Wir konnten nachweisen, daß es sich lediglich um die Amidochromotropsäure handelte.



Ebenso ist der nach dem Verfahren von Hantower und Täuber [2]) mittels rauchender HNO_3 erhaltene orangerote Körper nicht eine Dioxynaphthochinondisulfosäure, sondern die 8-Mono-oxy-1,2-Naphthochinon-3,6-Disulfosäure.

1) Dissertation W. Wirth, 1927.

2) B. 31, 2158.



Im Chromlack fand sich also entgegen den Befunden W. Wirth's, die durch die Analysenresultate veranlaßt waren, das unveränderte Molekül von Chromotrop 2 R. Die Spaltprodukte Amidochromotropsäure und Anilin sind auch die Spaltprodukte von Chromotrop 2 R.

Diese Ergebnisse erlaubten es, den gleichen Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromisalzen, z. B. Chromalaun bezw. Chromichlorid in ca. 90 % Ausbeute zu erhalten.

Der Abbau des Chromlacks zum Ausgangsfarbstoff ließ sich ebenfalls durchführen; und zwar hat sich am besten siedender mit einem Überschuß an krist. Natriumacetat versetzter Eisessig bewährt. Es konnten unter diesen Bedingungen 80 % reines, kristallisiertes Chromotrop 2 R gewonnen werden.

Zu vergleichen waren noch die verschiedenen Chromierfärbungen aus Chromotrop 2 R.

Das Färben von Wolle mit dem Chromlack, das am besten in schwefelsaurer Lösung ohne Zusatz von Glaubersalz durchgeführt wird, führt leicht zu einem unschönen Violettrot. Zu einem schönen tiefen Violett kommt man, wenn dem Färbebad überschüssiges Chromalaun zugesetzt wird.

Das gleiche schöne klare Violett gibt auch die Nachchromierung von Chromotrop 2 R auf der Faser mit Chromisalzen z. B. Chromalaun.

Die Nachchromierfärbungen von Chromotrop 2 R mittels $K_2Cr_2O_7$ sind dagegen stumpfer und mehr nach blau verschoben. Dagegen sind diese Färbungen wesentlich echter als die mit dem Chromlack bezw. die durch Behandlung mit Chromisalzen (Chromalaun) erhaltenen, besonders was die Wasch-, Walk- und Pottingechtheit anlangt.

Wir erblicken den Grund der Tieferfärbung in dem Vorliegen einer Mischfarbe des normalen Violetts mit der schutzig grüngelben Farbe von mit $K_2Cr_2O_7$ behandelter Wolle. Für das Vorliegen einer an sich tiefer gefärbten Komplexverbindung des Chromlacks, bei der das Wolleiweiß die farbvertiefende Wirkung im Komplexverbande ausüben würde, liegt bis jetzt kein triftiger Grund vor: Es wurde Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ auf die übliche Weise gebeizt und durch nachträgliche Reduktion mit Natriumsulfit dafür gesorgt, daß alles auf der Faser niedergeschlagene Chrom nur in der Chromiform vorlag. Anfärben dieser Chromiwolle gab nicht den stumpfen mehr blauen Farbton, sondern das normale Violett, mit dem es auch die schlechteren Echtheitseigenschaften gemeinsam hatte.

Vielleicht handelt es sich bei den Dichromatfärbungen um eine Komplexverbindung von Chromotrop 2R, Chrom und Wollechromat. (Jljinsky und Kodner[1]) haben in neuester Zeit wahrscheinlich gemacht, daß Chromsäure von Wolle primär genau so wie eine andere Säure im stöchiometrischen Verhältnis unter Bildung einer salzartigen Verbindung aufgenommen wird, die man als Wollechromat bezeichnen kann.)

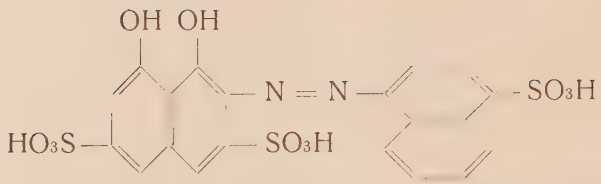
Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei der Chromierung von Farbstoffen der Chromotropgruppe mit $K_2Cr_2O_7$ wird das Farbstoffmolekül nicht oxydativ verändert; es handelt sich dabei lediglich um die Bildung eines inneren Komplexsalzes mit dem unveränderten Chromotropfarbstoff auf der Faser. Das $K_2Cr_2O_7$ kann deshalb durch Chromisalze ersetzt werden; die damit erzeugten Chromierfärbungen sind wesentlich schöner und klarer, aber nicht so wasser-, wasch-, walk- und pottingecht.

Analoge Verhältnisse scheinen beim Chromotrop 8B (II) (Chromotropsäure und diazotierte Naphthionsäure) vorzuliegen.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1923, S. 233.

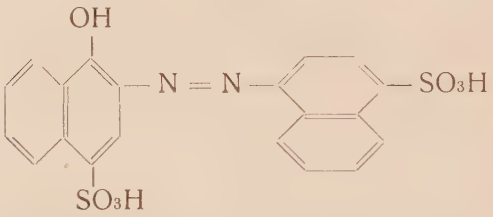
II.



Auch hier wurde ein blauer Chromlack in guter Ausbeute mit Chromisalz erhalten.

Dagegen sind die Verhältnisse beim Marsrot (III) (roter Farbstoff aus 1-Naphthol-4-Sulfosäure und diazotierter Naphthionsäure) anders.

III.



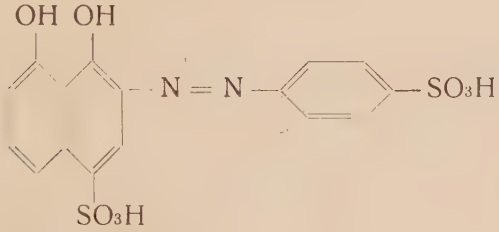
Hier läßt sich ein blauer Chromlack nur unter Verwendung von $K_2Cr_2O_7$ erhalten, Chromisalze sind nicht brauchbar. Es scheint also eine Komplexverbindung mit einem oxydativ veränderten Farbstoffmolekül vorzuliegen.

Zur Konstitution des Chromlacks von 2R ist folgendes zu bemerken: Wesentlich scheinen 2 OH-Gruppen in peri-Stellung zu sein. Marsrot (III), in dem eine OH-Gruppe fehlt, gibt mit Chromisalzen keinen Lack. Die Chromlacke aus Chromotrop 2R und Chromalaun bezw. Chromichlorid sind völlig identisch. Es ist also an das Chrom im Lack kein Säurerest, der von dem verwendeten Chromisalz herrühren könnte, gebunden. Die Schwerlöslichkeit in Wasser deutet darauf hin, daß die zwei SO_3H-Gruppen von Chromotrop 2R an der Salzbildung mit Chrom beteiligt sind.

Die Stellung der Sulfogruppen scheint für die Bildung eines Chromlacks nicht wesentlich zu sein: Auch Azofuchsin (IV) (1,8-Dioxynaphthalin-4-Sulfo-

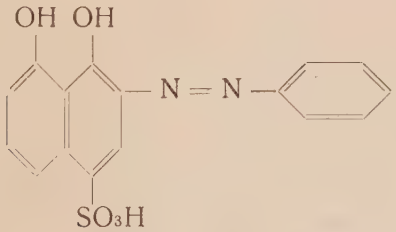
säure und diazotierte Sulfanilsäure), bei dem die eine Sulfogruppe in dem Naphthalinkern, die andere im Phenylkern sitzt, gibt einen violetten Lack mit prozentual der gleichen Chrommenge wie Chromotrop 2R.

IV.



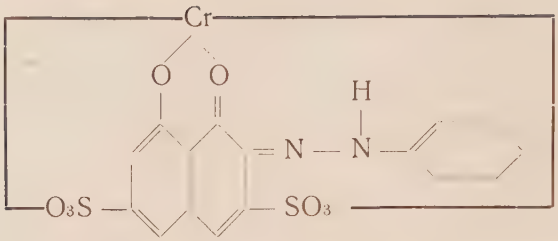
Für das Zustandekommen eines violetten Chromlacks genügt schon eine Sulfogruppe. Ein Farbstoff aus 1,8-Dioxynaphthalin-4-Sulfosäure und diazotiertem Anilin (V)

V.



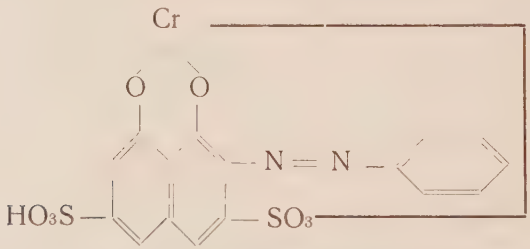
gibt einen violetten Lack, der aber nicht mehr beständig ist, sondern schon beim Erwärmen in der wässerigen Lösung unter Farbumschlag (rot) hydrolytisch gespalten wird. Zwei Sulfogruppen scheinen also zur Erzeugung beständiger Chromlacke notwendig zu sein.

Gestützt auf diese Tatsachen kann man folgende Formel für den Chromlack in Betracht ziehen unter der Annahme, daß im Chromlack der Orthooxyazofarbstoff in der Chinonphenylhydrazonform vorliegt:



Nach dieser Formel ließen sich die Chromierfarbstoffe der Chromotropreihe ohne weiteres in die große Klasse der Orthooxyketonbeizenfarbstoffe (Alizarin etc.) einreihen.

Denkbar sind natürlich auch Formeln mit azoider Struktur der Farbstoffkomponente:



Mißlich ist hier das Vorliegen einer freien SO_3H-Gruppe, wofür die Schwerlöslichkeit in Wasser nicht spricht.

Nicht ganz im Einklang mit diesen Formeln stehen die Analysenergebnisse, die auf eine solche Formel mit 2 Mol Wasser stimmen. Wir haben mit sorgfältigst gereinigtem Chromotrop 2R gearbeitet und den Chromlack erneut durchanalysiert, konnten aber lediglich die W. Wirth'schen Analysenresultate bestätigen. Es gelang nicht die hypothetischen 2 Mol Wasser abzuspalten.

Beschreibung der Versuche:

Isolierung des Chromlacks aus Chromotrop 2 R und Kaliumdichromat.

Zunächst wurde die Darstellung des Chromlacks mit $K_2Cr_2O_7$, die schon von E. Rosenhauer und W. Wirth durchgeführt wurde, mit sorgfältigst gereinigtem, mehrmals aus Wasser umkristallisiertem Chromotrop 2 R vorgenommen. Es wurde genau nach der Vorschrift von E. Rosenhauer und W. Wirth gearbeitet. Die Ausbeute konnte auf 40 % erhöht werden.

Chromlack aus Chromotrop 2R und Chromalaun.

10 g Chromotrop 2 R wurden in einem Liter Wasser gelöst und dazu die wässerige Lösung von etwas mehr als 1 Mol Chromalaun gegeben. Es wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad erhitzt. Die rote Farbe schlug in kurzer Zeit nach violett um und nach einigen Stunden setzte sich schon Lack ab. Nach ca. 20stündigem Erhitzen kristallisierte nach dem Erkalten der schwarzviolette Lack in schönen Nadeln fast quantitativ aus. Zur Analyse wurde der Lack zwei Stunden bei 160° getrocknet.

Analyse:

$C_{16}H_9O_8N_2S_2Cr$	$2H_2O$, Mol. Gew. 509,3.
N ber. 5,5 %	Einwage: 0,1199 g Substanz
N gef. 5,23 %	5,6 ccm N, 18°, 727 mm
S ber. 12,5 %	Einwage: 0,1314 g Substanz
S gef. 12,08 %	$BaSO_4$: 0,1156
Cr ber. 10,2 %	Einwage: 0,1561 g Substanz
Cr gef. 9,99 %	Cr_2O_3: 0,0228

Chromlack aus Chromotrop 2 R und Chromichlorid.

Das Verfahren ist dasselbe wie bei der Anwendung von Chromalaun. Der Chromlack wurde in Form von kleinen schwarzvioletten Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 90 %. Es besteht vollständige Identität mit dem mittels Chromalaun oder $K_2Cr_2O_7$ dargestellten Lack. Zur Analyse wurde der Lack zuerst bei 160° ca. 3 Stunden lang getrocknet und gewogen, dann bei 200° 3 Stunden lang getrocknet und nochmals gewogen. Es trat keine Gewichtsveränderung ein.

Analyse:

$C_{16}H_9O_8N_2S_2Cr + 2H_2O$, Mol. Gew. 509,3.

N ber.	5,5 %	Einwage: 0,1393 g Substanz
N gef.	5,27 %	6,45 ccm N, 18°, 738 mm.
Cr. ber.	10,2 %	Einwage: 0,1625 g Substanz
Cr gef.	9,91 %	Cr_2O_3: 0,0235

Abbau des Chromlacks zu Chromotrop 2 R.

5 g Chromlack wurden in 200 ccm Eisessig suspendiert, 5 g krist. Natriumacetat zugegeben und 3 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Allmählich trat Lösung unter Rotfärbung ein. Sobald alles gelöst war, wurde heiß abfiltriert und langsam erkalten lassen. Aus dem tiefroten Filtrat kristallisierte das vollkommen reine Chromotrop 2 R in schönen grün schimmernden Prismen aus. Die Ausbeute betrug 80 %.

Analyse:

S ber.	13,6 %	Einwage: 0,1597 g Substanz
S gef.	13,36 %	$BaSO_4$: 0,1553

Reduktiver Abbau des Chromlacks mit Zinnchlorür.

2 g Farblack wurden in einem Kölbchen mit wenig Wasser angerührt und mit einer Lösung von 8 g $SnCl_2$ in conc. Salzsäure erhitzt. Nach mehreren Stunden war die Reaktion beendet und beim Erkalten fiel ein dicker weißer Brei aus, der abgesaugt wurde. Im Filtrat konnte Anilin nachgewiesen wer-

den. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkristallisiert, erscheint das Reduktionsprodukt in Form von farblosen Nadeln, die über 300° verkohlen. Der Körper ist in jeder Hinsicht identisch mit der durch reduktive Spaltung von Chromotrop 2 R darstellbaren 2-Amidochromotropsäure.

Chromlack aus Chromotrop 8 B und Chromalaun.

Der Lack aus diesem Körper wurde mit Chromalaun unter denselben Bedingungen wie aus Chromotrop 2 R in 80 %iger Ausbeute erhalten. Der schwarzviolette Lack hat ganz ähnliche Eigenschaften wie der aus Chromotrop 2 R. Er ist in Wasser noch schwerer löslich, die Lösungsfarbe mehr nach blau verschoben.

Die Chrombestimmung ergab 9,17 %, also die Anwesenheit von 1 Atom Cr im Mol des Lacks.

Chromlack aus Azofuchsin und Chromalaun.

Nach demselben Verfahren wie bei Chromotrop 2 R und 8 B wurde der Lack von Azofuchsin dargestellt. Er wurde als violettes Pulver in 80 %iger Ausbeute erhalten.

Analyse:

$C_{16}H_9O_8N_2S_2Cr + 2H_2O$, Mol. Gew. 509,3.

Cr ber. 10,2 % Einwage: 0,1099 g Substaz

Cr gef. 9,96 % Cr_2O_3: 0,0160 g

Der Chromgehalt war also der gleiche wie beim Chromlack vom Chromotrop 2 R; trotzdem die beiden Sulfogruppen eine ganz andere Stellung im Molekül einnehmen.

Chromlack aus einem Azochromierfarbstoff mit einer Sulfogruppe: aus 2-Benzolazo-1,8-Dioxynaphthalin-4-Sulfosäure.

Es wurde genau so wie bei der Darstellung der anderen Chromlacke verfahren. Der violette Chromlack ist gegen Wasser unbeständig, hydrolysiert leicht in den Ausgangsfarbstoff und Chromhydroxyd unter Umschlag der violetten Farbe nach rot.

Anhang.

Chromlack aus Marsrot und Kaliumdichromat.

In orientierenden Versuchen wurde die Darstellung des Chromlacks vom Marsrot in Angriff genommen.

Der Versuch, den Lack des Marsrot mittels Chromisalz herzustellen, gelang nicht, dagegen erwies sich Dichromat dazu geeignet. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurde noch Chromalaun zugegeben.

10 g Marsrot wurden in einem Liter Wasser gelöst und eine Lösung von 10 g Chromalaun zugegeben. Unter Rühren ließ man innerhalb eines Tages eine Lösung von 2,2 g $K_2Cr_2O_7$ in Wasser, der 5 g Eisessig zugesetzt waren, zutropfen. Die rote Farbe schlug bald nach violett um. Zum Schluß wurde die Lösung etwas eingedampft, bis sich der Lack in Form eines violetten Pulvers abschied.

Herrn Privatdozenten Dr. E. Rosenhauer bin ich für viele wertvolle Ratschläge und die große Unterstützung bei deren Ausführung zu größtem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 12. Januar 1898 wurde ich, Rudolf Königer, bayerischer Staatsangehöriger, katholischer Konfession als Sohn des Apothekers Josef Königer und seiner Ehefrau Maria Königer, geb. Frey, zu Nittenau (Oberpfalz) geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich in das Progymnasium Memmingen ein, siedelte später in das Gymnasium Ehingen a. D. über und trat am 3. Juli 1916 als Freiwilliger zum Heer ein, wurde Fahnenjunker und schlug die aktive Offizierslaufbahn ein. 1917 bekam ich das Reifezeugnis ausgestellt und war vom Beginn des W.S. 1917/18 als Studierender der Staatswirtschaft an der Universität München eingetragen. Im Februar 1918 wurde ich zum Leutnant befördert. Infolge des unglücklichen Ausgangs des Krieges erhielt ich im März 1920 meinen Abschied und begann das Studium der Pharmazie, das ich am 1. August 1924 in Erlangen mit dem Staatsexamen beendete. Schon seit W.S. 1921/22 widmete ich mich auch dem Studium der Chemie, legte am 12. 1. 1925 das erste und am 25. 11. 1926 das zweite Verbandsexamen ab. Hierauf wurde vorliegende Promotionsarbeit in Angriff genommen. Ich war 3 Semester an der Universität München und ab S.S. 1923 in Erlangen.